

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06102540 A**(43) Date of publication of application: **15.04.94**

(51) Int. Cl.

**G02F 1/15
C09K 9/02**(21) Application number: **04044132**(22) Date of filing: **29.02.92**(71) Applicant: **TONEN CORP**(72) Inventor: **MIYATA KUMIKO
KOSEKI KEIICHI
SAKURADA SATOSHI**(54) **ELECTROCHROMIC ELEMENT**

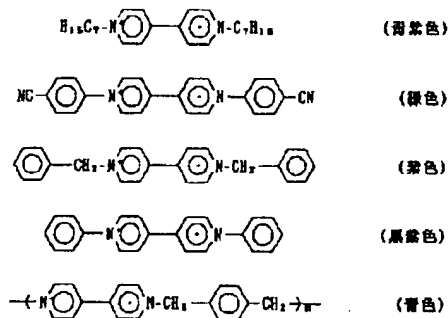
derivatives are exemplified by formula.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

PURPOSE: To provide the electrochromic element which can make multicolor display by packing a soln. prepd. by dissolving a biogen deriv. into a polyethylene(PE) oxide electrolyte into the holes of a solid-state high-polymer porous thin film.

CONSTITUTION: The biogen deriv. is dissolved into the PE oxide electrolyte of about 100 to 1000 mol.wt. to prepare the soln. and this soln. is packed into the pores of the solid-state high-polymer porous thin film. Polyolefin, polytetrafluoroethylene, etc., are usable as the solid-state high-polymer porous thin film. The polyolefins having $\approx 5 \times 10^5$ weight mol.wt. are more preferable for the ease of designing a porous structure and compatibly attaining thinner films and higher mechanical strength. The biogen deriv. refers to 4,4'-bipyridine deriv. and is the oxidation reduction type compd., the oxidation type of which is colorless and the reduction type of which is blue to purple. Multiple colors are obtainable with the derivatives which are formed by methylation and benzylation of 4,4'-bipyridine by selecting the kinds of the derivatives. The



(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-102540

(43)公開日 平成6年(1994)4月15日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/15	5 0 7	7408-2K		
C 0 9 K 9/02	A	7188-4H		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-44132

(22)出願日 平成4年(1992)2月29日

(71)出願人 390022998

東燃株式会社

東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号

(72)発明者 宮田 久美子

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1

号 東燃株式会社総合研究所内

(72)発明者 古関 恵一

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1

号 東燃株式会社総合研究所内

(72)発明者 櫻田 智

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1

号 東燃株式会社総合研究所内

(74)代理人 弁理士 久保田 耕平 (外5名)

(54)【発明の名称】 エレクトロクロミック素子

(57)【要約】

【目的】 ポリエチレンオキシド系電解質にヒオロゲン誘導体を溶解して構成したエレクトロクロミック素子を大面積化すること。

【構成】 固体高分子多孔性薄膜の空孔中に、ヒオロゲン誘導体をポリエチレンオキシド系電解質に溶解した溶液を充填してなる電解質薄膜を、作用電極と対極とで挟持して成ることを特徴とするエレクトロクロミック素子。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体高分子多孔性薄膜の空孔中に、ビオロゲン誘導体をポリエチレンオキシド系電解質に溶解した溶液を充填してなる電解質薄膜を用いたことを特徴とするエレクトロクロミック素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はエレクトロクロミック素子に係わる。

【0002】

【従来の技術】電圧によって物質の色が可逆的に変化するエレクトロクロミック（EC）現象を応用した素子に関心が高まっている。エレクトロクロミック素子（ECD）は明るく見やすい、大面積表示が可能である、メモリー性がある（消費電力が少ない）などの特徴を有し、このような特徴を活かした応用として、株価表示、メッセージボード、案内板などの大型表示板、また自動車の防眩ミラー、調光ガラス（窓）、サングラスなどの調光素子がある。

【0003】典型的なECDの構造は、エレクトロクロミック電極（WO₃）と対極の間に電解質を配置して成り、両電極間に電圧を印加するとWO₃が電解質からのイオンと電源からの電子でカソード還元されて着色するものである。ところで、電解質としては、液体電解質がイオン導電率が大いので応答性に優れているが、素子中に液体が入ると液漏れの問題があり、一方固体電解質は液体を取り扱う問題はないが、応答性が悪いという欠点がある。そこで、本出願人は、先に、イオン導電率が*

*高い固体電解質として、固体高分子多孔性薄膜の空孔中に、イオン導電体を充填してなる電解質薄膜を用いたECDを開示した（特願平2-48490号）。

【0004】また、ポリエチレンオキシドの高分子固体電解質にビオロゲン誘導体を溶解し、これを作用電極と対極の間に挟んだものもECDとして利用できることが開示された。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】このポリエチレンオキシド高分子固体電解質にビオロゲン誘導体を溶解して成るECDは、高分子固体ポリエチレンオキシドを用いているために膜強度が低く、大面積化が困難である欠点がある。そこで、本発明はこのような欠点を解消したECDを提供することを目的とする。

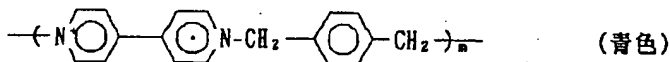
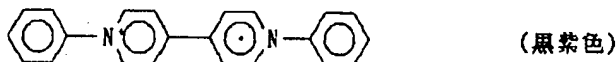
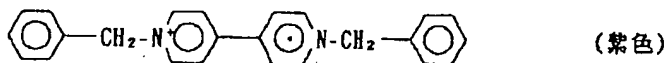
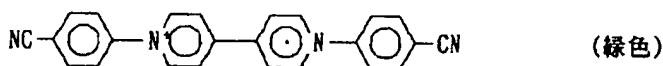
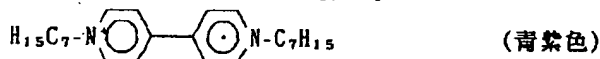
【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明によれば、固体高分子多孔性薄膜の空孔中に、ビオロゲン誘導体をポリエチレンオキシド系電解質に溶解した溶液を充填してなる電解質薄膜を用いたことを特徴とするエレクトロクロミック素子が提供される。

【0007】ビオロゲン誘導体は、4, 4'-ビビリジンの誘導体で、酸化型は無色、還元型は青色～紫色を示す酸化還元型化合物である。4, 4'-ビビリジンをメチル化、ベンジル化した誘導体、下記化合物が例示される。このビオロゲン誘導体は、誘導体の種類を選択することにより多色を実現できる利点がある。

【0008】

【化1】



【0009】このビオロゲン誘導体はポリエチレンオキシド系電解質に溶解する。本発明では、分子量100～1000程度のポリエチレンオキシド系電解質を用いる。分子量がこれより小さいと薄膜の空孔中に保持しにくく、これより大きいと粘度が大き過ぎ、イオン伝導性を低下させる。こうして得られたものを、本発明のECDでは、特開平3-67227号公報と同様に、固体高

分子多孔性薄膜の空孔中に充填して電解質薄膜を構成する。この電解質薄膜は、固体高分子多孔性薄膜の強度を保有し、薄膜化、大面積化が可能である。

【0010】本発明の固体高分子多孔性薄膜としては、膜厚が0.1μm～50μm、空孔率が40%～90%、破断強度が200kq/cm²以上、平均貫通孔径が0.01μm～0.7μmのものが好ましく使用され

る。薄膜の厚さは一般に $0.1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ であり、好ましくは $1.0\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ である。厚さが $0.1\mu\text{m}$ 未満では支持膜としての機械的強度の低下および取り扱い性の面から実用に供することが難しい。一方、 $50\mu\text{m}$ を超える場合に実効抵抗を低く抑えるという観点から好ましくない。多孔性薄膜の空孔率は、 $40\%\sim 90\%$ とするのがよく、好ましくは $60\%\sim 90\%$ の範囲である。空孔率が 40% 未満では電解質としてのイオン導電性が不十分となり、一方 90% を超えると支持膜としての機械的強度が小さくなり実用に供することが難しい。

【0011】平均貫通孔径は、空孔中にイオン導電体を固定化できればよいが、一般に $0.01\mu\text{m}\sim 0.7\mu\text{m}$ である。好ましい平均貫通孔径は高分子膜の材質や孔の形状にもよる。高分子膜の破断強度は一般に $200\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上、より好ましくは $500\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上を有することにより支持膜としての実用化に好適である。本発明に用いる多孔性薄膜は上記のようなイオン導電体の支持体としての機能を持ち、機械的強度のすぐれた高分子材料からなる。

【0012】化学的安定性の観点から、例えばポリオレフィン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンを用いることができるが、本発明の多孔構造の設計や薄膜化と機械的強度の両立の容易さの観点から好適な高分子材料の1例は、特に重量平均分子量が 5×10^5 以上のポリオレフィンである。すなわち、オレフィンの単独重合体または共重合体の、結晶性の線状ポリオレフィンで、その重量平均分子量が 5×10^5 以上、好ましくは $1\times 10^6\sim 1\times 10^7$ のものである。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリブデン-1、ポリ4-メチルペンテン-1などがあげられる。これらのうちでは重量平均分子量が 5×10^5 以上のポリエチレンまたはポリプロピレンが好ましい。ポリオレフィンの重量平均分子量は、得られる透過膜の機械的強度に影響する。超高分子量ポリオレフィンは、超延伸により極薄で高強度の製膜を可能とし、実効抵抗の低い高イオン導電性薄膜の支持体とする。重量平均分子量が 5×10^5 未満のポリオレフィンを同時に用いることができるが、重量平均分子量が 5×10^5 以上のポリオレフィンを含まない系では、超延伸による極薄高強度の膜が得られない。

【0013】上記のような多孔性薄膜は次のような方法で製造できる。超高分子量ポリオレフィンを流動パラフィンのような溶媒中に1重量%~15重量%を加熱溶解して均一な溶液とする。この溶液からシートを形成し、急冷してゲル状シートとする。このゲル状シート中に含まれる溶媒量を、塩化メチレンのような揮発性溶剤で抽出処理して10重量%~90重量%とする。このゲル状シートをポリオレフィンの融点以下の温度で加熱し、面積率で10倍以上に延伸する。この延伸膜中に含まれる

溶媒を、塩化メチレンのような揮発性溶剤で抽出除去した後乾燥する。

【0014】別の好適な高分子材料の例はポリカーボネートで、この場合の固体高分子多孔性薄膜はポリカーボネート薄膜に対し原子炉中で荷電粒子を照射し、荷電粒子が通過した飛跡をアルカリエッチングして孔を形成する方法で作製することもできる。このような薄膜は例えばニュークリポアー・メンブレンとしてポリカーボネート及びポリエステル製品が上市されている。

【0015】そのほか、ポリエステル、ポリメタアクリレート、ポリアセタール、ポリ塩化ビニリデン、テトラフルオロポリエチレン等を用いることができる。高分子薄膜中にイオン導電体を充填する方法としては、①溶媒に溶解させたビオロゲン誘導体、または溶媒中にゾル状またはゲル状に微分散させたビオロゲン誘導体を固体高分子多孔性薄膜に含浸させるか、塗布またはスプレーした後溶剤を除去する、②多孔性薄膜の製造工程でビオロゲン誘導体の溶液または、そのゾルまたはゲル状の分散溶液を混合した後製膜する、③ビオロゲン誘導体の単体や可溶性プレカーサーを固体高分子多孔性薄膜に含浸させるか、塗布またはスプレーした後、空孔内で反応させる、等の方法を用いることができる。

【0016】上記の如き電解質薄膜を用いてECDを構成するには、電解質薄膜を透明導電電極と対極で挟む。透明導電電極としては SnO_2 、ITOなどがあり、対極は NiO 、 IrO_x 、ブルシアンブルーなど酸化発色する電極又は酸化・還元反応で共に無色の物質などが利用可能である。ビオロゲン誘導体がITO電極からエレクトロンを受けると還元されて発色する。このとき、あまり高い電圧を印加するとITOが還元されてしまうので1V以下が望ましい。

【0017】

【発明の効果】本発明のECDは、電解質の中に発色物質を入れており、コストダウンが可能であり、また例えば数10cm角の面積に大きくすることが可能である。

【0018】

【実施例】図面を用いて実施例を説明する。図1にEC表示素子の例を示す。この積層構造において、下からガラス板1、対極2、背景板3、固体電解質膜4、透明導電膜5及びガラス板6である。この表示素子は反射モードであるので、ガラス板1は必ずしも透明板である必要はなく、また樹脂板などでもよい。対極2には水素や酸素の発生が少なく、電気化学的酸化還元反応に対して可逆性のよい、電気容量の大きい電子導電性材料が用いられる。具体的にはカーボンや、遷移金属とカーボンの複合材などがある。対極2の厚さは $0.1\sim 10\mu\text{m}$ 程度である。

【0019】背景板3は白色背景板が一般的で、例えばアルミナ粉末をバインダーと共に混練し、成形したシートを用いることができる。背景板3は対極2が兼ねるこ

とも可能である。固体電解質膜4は例えば、ポリエチレン多孔膜の空孔中に、ポリエチレングリコールモノエーテルに、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム支持塩とピオロゲン化合物を溶解した電解質溶液を含浸したものであり、厚みが4~20 μm 、 $1.5\sim 2.5\times 10^{-4}\text{S/cm}$ のイオン導電率を有する固体電解質膜である。

【0020】透明導電膜5は集電極であり、酸化インジウム・スズ(ITO)酸化スズなどで、厚さは0.1~0.2 μm で、ガラス板6上に形成される。透明導電膜5と対極2の間に印加する電圧は0.5~1V程度である。このときあまり高い電圧を印加するとITOが還元されてしまうので好ましくない。こうして作成されるEC素子は電解質が高分子膜中に固定化されているため、実質的に固体膜として取扱えるため、構造が簡単で、しかも組立て時の取扱いも容易であり、かつ組立後も破損しても液漏れの心配がないので、液体電解質の場合のように特別の注意は不要である。

【0021】電源より透明導電膜5に負の電圧を印加することによりピオロゲン化合物は還元されて発色され、表示が実現される。図2は透過型の調光素子の例を示す。その積層構造は下層からガラス板11、透明導電膜12、対極(表示電極)13、固体電解質膜14、透明導電膜15及びガラス板16の順である。

【0022】この構造では対極13に、例えばNiO、IrO₂、ブルシアンプルー、ポリアニリンなど酸化発色性の材料を用い、透明導電膜12と15の間に、15を負電圧として電圧を印加することにより、電解質層14のピオロゲン化合物は還元着色するため着色効率の高*

*いEC素子を作成できる特色がある。図2の構造が図1と異なる点是对極13として上述のごとくIrO₂などを用い、0.05~0.2 μm の厚みで形成され光透過性である点である。

【0023】図1の構造では背景板3は光不透過性であり、対極2は光不透過性でも、透過性であってもよい。図2の構造では導電膜12、15間に導電膜15を負電圧として電圧を印加することにより、調光ガラス(ECウィンドー)として作用する。なお、この構造で対極13をパターン化すれば透過型の表示素子としても使用できる。

【図面の簡単な説明】

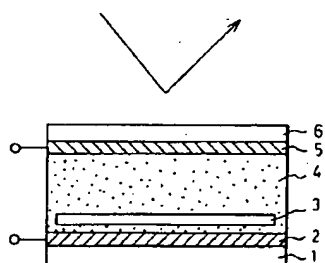
【図1】実施例のEC表示素子を示す断面図である。

【図2】実施例の透過型調光素子を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1…ガラス板
- 2…対極
- 3…背景板
- 4…固体電解質膜
- 5…透明導電膜
- 6…ガラス板
- 11…ガラス板
- 12…透明導電膜
- 13…対極
- 14…固体電解質膜
- 15…透明導電膜
- 16…ガラス板

【図1】



【図2】

